

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10088271
PUBLICATION DATE : 07-04-98

APPLICATION DATE : 17-09-96
APPLICATION NUMBER : 08245306

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : HATTORI KEI;

INT.CL. : C22C 21/06 C22C 21/00 C25D 11/04 H01L 21/205

TITLE : ALUMINUM ALLOY AND PLASMA TREATMENT APPARATUS USING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an Al alloy having sufficient strength and capable of forming a dense and good quality hard anodized aluminum film by incorporating specific amounts of Si and Mg into high purity Al and controlling other impurity elements.

SOLUTION: Si and Mg are added to high purity Al, preferably Al of $\geq 99.9\text{wt.}\%$ purity, by 0.2-1.0% and 0.35-2.5%, respectively, preferably under the condition satisfying $\text{Mg} > 1.73\text{Si}$, and also the sum total of other impurity elements other than Si and Mg is controlled to $\leq 0.1\%$. By this procedure, an Al alloy, having sufficient strength and capable of forming an impurity-free, dense, hard anodized aluminum film free from cracking, can be obtained. Accordingly, the Al alloy with this composition can be suitably used for a material for plasma electrode plate, plasma chamber, etc., of a plasma treatment apparatus for treating a material to be treated by means of plasma or active species.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(51) Int.Cl.⁶
 C 2 2 C 21/06
 21/00
 C 2 5 D 11/04
 H 0 1 L 21/205

識別記号

3 0 8

F I

C 2 2 C 21/06

21/00

C 2 5 D 11/04

H 0 1 L 21/205

C

3 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-245306

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月17日

(71) 出願人 592091644

九州三井アルミニウム工業株式会社

福岡県大牟田市四山町80番地

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 蓮尾 俊治

福岡県大牟田市四山町80番地 九州三井ア

ルミニウム工業株式会社内

(72) 発明者 権田 峰夫

福岡県大牟田市四山町80番地 九州三井ア

ルミニウム工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム合金およびそれを用いたプラズマ処理装置

(57) 【要約】

【課題】本発明は、プラズマ処理装置の形成に用いられるアルミニウム合金において、5000系合金や6000系合金よりも不純物元素が少なく、しかも、5000系合金や6000系合金とほぼ同程度の強度を確保できるようにすることを最も主要な特徴とする。

【解決手段】たとえば、通常の溶解法により4N以上のAlに、0.39wt%のSiと1.47wt%のMgとを添加して溶湯を調製する。そして、その溶湯を半連続鋳造法などにより鋳造して12.2mmφのビレットを得た後、均熱処理を施して、SiおよびMgを除く、その他の各成分の濃度の総和が0.1wt%以下の組成を有するアルミニウム合金を得る。この合金を、プラズマ電極板またはプラズマチャンバ用の素材として用いる場合、鍛造後、溶体化処理、水冷処理、時効処理を行うことで、十分な強度を得ることが可能となっている。

(ppm)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ni	B	V
0.39	8	1	1	1.47	1	5	1	1	1	1

Si, Mg は wt % 表示

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高純度のアルミニウムに、0.2～1.0wt%のシリコンと0.35～2.5wt%のマグネシウムとを含み、これらシリコンおよびマグネシウムを除く、その他の不純物元素の総和が0.1wt%以下の組成を有してなることを特徴とするアルミニウム合金。

【請求項2】 前記アルミニウムの純度は、99.9wt%以上であることを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム合金。

【請求項3】 前記シリコンおよびマグネシウムは、マグネシウム>1.73/シリコンの条件で添加されることを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム合金。

【請求項4】 プラズマまたはプラズマ化することによって得られる活性種を利用して被処理体に所定の処理を施すプラズマ処理装置において、

純度が99.9wt%以上とされたアルミニウムに、0.2～1.0wt%のシリコンと0.35～2.5wt%のマグネシウムとを、マグネシウム>1.73/シリコンの条件で添加し、これらシリコンおよびマグネシウムを除く、その他の不純物元素の総和が0.1wt%以下の組成を有してなるアルミニウム合金を用いて形成されてなることを特徴とするプラズマ処理装置。

【請求項5】 前記被処理体は、シリコン基板であることを特徴とする請求項4に記載のプラズマ処理装置。

【請求項6】 前記アルミニウム合金は、陽極酸化処理が施されることを特徴とする請求項4に記載のプラズマ処理装置。

【請求項7】 前記アルミニウム合金は、少なくともプラズマまたは活性種が直に接する部分に用いられることを特徴とする請求項4に記載のプラズマ処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、たとえばアルミニウム合金およびそれを用いたプラズマ処理装置に関するもので、特に、アルミニウム製のプラズマ電極板およびプラズマチャンバなどに用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIの製造に用いられるプラズマ処理装置における、アルミニウム製のプラズマ電極板およびプラズマチャンバなどは、JIS規格で定められた5000系のアルミニウム合金（以下、単に5000系合金と呼ぶ）または6000系のアルミニウム合金（以下、単に6000系合金と呼ぶ）を素材とし、これらに無処理もしくは硬質アルマイト処理（陽極酸化処理）を施したものが使用されている。

【0003】しかしながら、上記5000系合金および上記6000系合金中には多くの不純物元素が含まれており、これらの不純物元素は硬質アルマイト処理後に硬質アルマイト皮膜中にも残留する。

【0004】このため、たとえばプラズマ照射による劣

化にともなって、硬質アルマイト皮膜中に残留する不純物元素がICやLSIを製造する過程でSiウェーハ上に飛散することにより、ICやLSIにメタル汚染などの悪影響を与える。

【0005】図4は、アルミニウム合金中に含まれる不純物元素の量を、99.9wt%（3N（スリーナイン））以上の高純度を有するアルミニウムと比較して示すものである。

【0006】この図からも明らかなように、上記5000系合金および上記6000系合金の中でも、プラズマ電極板やプラズマチャンバ用の素材として最も多く使用されている市販の5052合金や6061合金中には、高純度のアルミニウムに比べ、非常に多くの不純物元素が含まれている。

【0007】ICやLSIにおいて、特に、Si系の半導体デバイスで嫌われる不純物元素としては、たとえば、Si中への固溶限界が高く、かつ、Si中の拡散係数の大きい、FeおよびCuなどの金属があげられる。

【0008】たとえば、Feが 1×10^{14} atoms/cm²程度打ち込まれて汚染されたSiウェーハ上に熱酸化膜を形成しようとする、その際にFeが凝集して熱酸化膜の特性を著しく劣化させることが報告されている。

【0009】また、その他の種々の金属による、半導体デバイスへの特性変化なども報告されている。さらに、上記5000系合金および上記6000系合金中に含まれる不純物元素は硬質アルマイト皮膜の形成性にも影響を与え、該硬質アルマイト皮膜の緻密性を悪化させたり、クラックを発生させる原因となっている。

【0010】図5および図6は、市販の6061合金を素材とした場合を例に、硬質アルマイト処理により得られる硬質アルマイト皮膜における各不純物元素の濃度を示すものである。

【0011】これらの図からも明らかなように、硬質アルマイト皮膜中には各種の不純物元素が様々な濃度で残留している。通常、硬質アルマイト処理は、母相（母材）となるアルミニウムの表面での酸化と溶解の繰り返しにより皮膜を形成するものであり、上記した不純物元素の存在はアルミニウムの表面の酸化・溶解を不均一にするため、硬質アルマイト皮膜の形成にとって望ましいものではない。

【0012】硬質アルマイト皮膜中での不純物元素の残留を防ぐには、3N以上の高純度を有するアルミニウムを素材として用いることが最も良いと考えられる。しかし、プラズマ電極板やプラズマチャンバなどは、5000系合金または6000系合金と同程度の強度（たとえば、200～300N/mm²）を必要とするため、5000系合金または6000系合金よりも強度が低い、高純度のアルミニウムを単独で使用することは難しい。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、従来においては、不純物元素の少ない緻密で良質な硬質アルマイト皮膜の形成と、プラズマ放電に晒されるプラズマ電極板やプラズマチャンバなどを形成するのに必要な強度とを、同時に満足させることができないという問題があった。

【0014】そこで、この発明は、十分な強度を有するとともに、緻密で、しかも、不純物元素が少ない良質な硬質アルマイト皮膜を形成でき、プラズマ電極板およびプラズマチャンバなどの素材として用いて好適なアルミニウム合金およびそれを用いたプラズマ処理装置を提供することを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、この発明のアルミニウム合金にあっては、高純度のアルミニウムに、0.2～1.0wt%のシリコンと0.35～2.5wt%のマグネシウムとを含み、これらシリコンおよびマグネシウムを除く、その他の不純物元素の総和が0.1wt%以下の組成を有してなる構成とされている。

【0016】また、この発明のアルミニウム合金を用いたプラズマ処理装置にあっては、プラズマまたはプラズマ化することによって得られる活性種を利用して被処理体に所定の処理を施すものにおいて、純度が99.9wt%以上とされたアルミニウムに、0.2～1.0wt%のシリコンと0.35～2.5wt%のマグネシウムとを、 $Mg \geq 1.73 \times \text{シリコン}$ の条件で添加し、これらシリコンおよびマグネシウムを除く、その他の不純物元素の総和が0.1wt%以下の組成を有してなるアルミニウム合金を用いて形成されてなる構成とされている。

【0017】この発明のアルミニウム合金によれば、陽極酸化皮膜中の不純物元素を減少させつつ、強度を向上できるようになる。これにより、硬質アルマイト皮膜でのクラックの発生や、プラズマ照射による硬質アルマイト皮膜からの不純物元素の飛散を抑制することが可能となるものである。

【0018】また、この発明のアルミニウム合金を用いたプラズマ処理装置によれば、従来と同程度の強度を有して、プラズマ電極板およびプラズマチャンバなどを製造できるようになる。これにより、加工性などを損うことなく、プラズマ照射にともなう硬質アルマイト皮膜からの不純物元素の飛散による被処理体の汚染を軽減することが可能となるものである。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態について図面を参照して説明する。図1は、本発明の実施の一形態にかかる、アルミニウム合金の組成を示すものである。

【0020】すなわち、このアルミニウム合金は、たと

えば、通常の溶解法により純度が99.9wt% (3N (スリーナイン))以上とされたAlに、0.2～1.0wt%のSiと0.35～2.5wt%のMgとを、 $Mg \geq 1.73 \times \text{Si}$ の条件で添加することによって組成の調整された溶湯を、半連続鋳造法などによりビレットもしくはスラブに鋳造した後、従来の6061合金と同じ均熱処理条件で熱処理を行って、Mg、Siを均一に固溶させることで得ることができる。

【0021】また、このアルミニウム合金をプラズマ電極板またはプラズマチャンバなどを製造するための素材として用いる場合には、該アルミニウム合金を鍛造および圧延により加工後、500～580℃程度の温度で1～10時間程度の溶体化処理を行い、さらに、160～220℃程度の温度で時効処理を施すことにより、十分な強度を与えることができる。

【0022】ここで、上記アルミニウム合金の、上記組成における各成分（不純物元素）の調整の範囲について説明する。硬質アルマイト処理では、母材となるアルミニウムの表面の酸化と溶解の繰り返しにより皮膜が形成されるものであるため、先に述べたように、アルミニウム中における不純物元素の存在はアルミニウムの表面の溶解・酸化を不均一にし、硬質アルマイト皮膜の形成にとっては望ましいものではない。

【0023】また、不純物元素の多くは、硬質アルマイト処理後も硬質アルマイト皮膜中に残留するため、このような不純物元素を多く含むアルミニウムをプラズマ処理装置の形成に用いた場合、プラズマ照射時に硬質アルマイト皮膜中に残留する不純物元素がICやLSIを製造する過程でSiウェーハ（被処理体）上に飛散し、ICやLSIにメタル汚染などの悪影響を与える要因となることも、すでに述べた通りである。

【0024】したがって、できるだけ純度の高いアルミニウムを使用することが望ましく、本実施の形態においては、たとえば、99.9wt%以上の高純度を有するアルミニウムを使用するようにしている。

【0025】しかし、高純度のアルミニウムは、従来、プラズマ電極板やプラズマチャンバなどで用いられている5000系合金または6000系合金に比べて強度が低いため、それを単独で使用することは難しい。

【0026】そこで、不純物元素の量を少なく抑えつつ、強度を向上させる目的で、高純度のAlにSiとMgとを添加するようにしている。すなわち、Siは、ウェーハそれ自身がSiの結晶でできているため、プラズマ電極板やプラズマチャンバなどの製造に用いた場合にも、Alおよび硬質アルマイト皮膜からの飛散はあまり問題とならない元素である。

【0027】しかし、Al-Si系の合金では高い強度は望めず、しかも、硬質アルマイト処理した場合、Siの添加（含有）量がたとえ1wt%以下であっても、比較的大きな共晶Siまたは析出したSiが硬質アルマイ

ト皮膜中に残留し、皮膜われ（クラック発生）の原因となる。

【0028】また、Siの添加量が4～5wt%と高い場合には、アルマイト性が非常に悪くなる。これに対し、Al-Mg系の合金では、市販の5052合金（図4参照）のように、Mgが2.5wt%ほど含まれるとある程度の強度は得られるが、アルミニウムの純度が高くなるのにもなってアルマイト性は著しく悪化する。

【0029】このように、SiとMgの添加は、時効析出物 β'' -Mg₂Siを形成し、析出硬化で強度に寄与する。ところが、一般にSiの添加量が0.2wt%未満では十分な強度は得られず、1.0wt%を越えると平衡相Mg₂Siが晶出し、伸びを大きく低下させるとともに、硬質アルマイト皮膜の形成に悪影響を与える。

【0030】したがって、プラズマ電極板やプラズマチャンバなどに必要な強度を得るためには、Siの添加量を0.2～1.0wt%程度に規定（調整）するのが望ましい。

【0031】また、Mgの添加量はMg₂Siの形成量よりも多くした方が望ましいため、 $Mg > 1.73 \times Si$ の条件で、これらの元素を添加するのが良い。たとえば、Mgの添加量は、その下限を、0.2（Siの添加量の下限） $\times 1.73 = 0.346$ より0.35wt%程度に規定し、上限は、2.5wt%程度までは変形抵抗が低く、展伸性が良好であるが、これ以上になると著しく加工性が悪くなるということから2.5wt%程度に規定した。

【0032】さて、本実施の形態においては、たとえば図1に示すように、通常の溶解法により4N（99.99wt%）以上の高純度を有するAlを母材とし、これにSiを0.39wt%、Mgを1.47wt%の割合で添加して溶湯を調製する。

【0033】そして、その溶湯を半連続鋳造法などにより鋳造して122mmφのピレットを得た後、均熱処理を施して、上記Siおよび上記Mgを除く、その他の各成分の濃度の総和が0.1wt%以下の組成を有するアルミニウム合金を得た。

【0034】また、上記均熱処理後、80mm厚から20mm厚に鍛造し、さらに、溶体化処理（530℃ \times 2時間）、水冷処理、時効処理（195℃ \times 3時間）を行って、プラズマ電極板またはプラズマチャンバ用の素材とした。

【0035】プラズマ処理装置を形成するために、たとえば、プラズマ電極板またはプラズマチャンバ用の上記素材に硬質アルマイト処理を施す場合、硫酸系の電解液を使用し、電流密度3.5A/dm²、温度0 \pm 1℃の条件により、該素材の表面に緻密で良質な硬質アルマイト皮膜を形成できる。

【0036】以下、実際に加工して得たプラズマ電極板およびプラズマチャンバ用の素材の強度と、そのアルマ

イト性について考察する。図2は、硬質アルマイト処理を施す前の素材に対する引張試験および硬度の測定についての結果を他と比較して示すものである。なお、本アルミニウム合金および高純度アルミニウムに関してはそれぞれの実測値を、また、6000系（6061）および5000系（5052）の各合金に関する数値は「アルミニウムの組織と性質（軽金属学会）」を参考にした。

【0037】この図からも明らかなように、本アルミニウム合金は、その引張強度および硬度において、高純度アルミニウムよりも優れ、5000系合金または6000系合金に近いことが分かる。

【0038】図3は、硬質アルマイト皮膜の形成の状態（アルマイト性）を他と比較して示すSEM写真である。同図（a）は、本アルミニウム合金からなる素材を母材11として形成された硬質アルマイト皮膜12の状態を示すもので、中程度の晶出物（SiもしくはMg₂Siの化合物と思われる）13は観測されるが、小さな晶出物はほとんど観測されず、硬質アルマイト皮膜12が非常に緻密であることが分かる。

【0039】同図（b）は、5052合金からなる素材を母材21として形成された硬質アルマイト皮膜22の状態を示すもので、大きな晶出物23の連続した欠陥24が観測されるとともに、非常に小さな晶出物25も多く観測された。

【0040】同図（c）は、6061合金からなる素材を母材31として形成された硬質アルマイト皮膜32の状態を示すもので、中程度の大きさの晶出物33の他に、非常に小さな晶出物34が多く観測された。

【0041】同図（d）は、4N以上の高純度アルミニウムからなる素材を母材41として形成された硬質アルマイト皮膜42の状態を示すもので、晶出物がほとんど観測されず、非常に状態の良いことが分かる。

【0042】また、これら各硬質アルマイト皮膜の、EPMA（Electron Probe Micro Analyzer）による定性分析を行ったところ、高純度アルミニウムを素材とした硬質アルマイト皮膜42中には不純物元素はほとんど含まれてないが、5052および6061の各合金をそれぞれ素材とした硬質アルマイト皮膜22、32中からはMn、Cr、Cu、Niなどの不純物元素が多く検出された。

【0043】このように、本発明のアルミニウム合金によれば、SiおよびMgを除く、その他の不純物元素を減少させつつ、強度を向上できるようになる。これにより、硬質アルマイト皮膜中での粗大な晶出物の発生を減少できるようになるため、不純物元素の少ない緻密でクラックの発生しにくい良質な硬質アルマイト皮膜を形成でき、耐プラズマ性を向上させることが可能となるとともに、加工性などを損うことなく、たとえば、プラズマ電極板やプラズマチャンバなどに必要な強度を十分に確

保できるようになる。

【0044】したがって、該アルミニウム合金を素材として用いて、たとえば、並行平板型リアクティブイオンエッチング(RIE)装置、マグネトロンRIE装置、ECR型エッチング装置、ICP型エッチング装置、プラズマCVD装置、ダウンストリームエッチング装置、または、イオン打ち込み装置などの、プラズマ電極板やプラズマチャンバなどのプラズマが直に照射される部位を製造するようにした場合において、プラズマ照射により劣化する硬質アルマイト皮膜からの不純物元素の飛散による被処理体の汚染を大幅に軽減できるようになるものである。

【0045】上記したように、5000系合金や6000系合金よりも不純物元素が少なく、しかも、5000系合金や6000系合金とほぼ同程度の強度を有するアルミニウム合金を得ることができるようにしている。

【0046】すなわち、99.99wt%以上のAlに0.39wt%のSiと1.47wt%のMgを添加して、これらSiおよびMgを除く、その他の不純物元素の濃度の総和が0.1wt%以下の組成を有するアルミニウム合金を得るようにしている。

【0047】これにより、耐プラズマ性に優れた良質の硬質アルマイト皮膜を形成することが可能となるとともに、十分な強度を保ってプラズマ電極板やプラズマチャンバなどを製造できるようになる。

【0048】したがって、プラズマ照射による劣化に対して強く、硬質アルマイト皮膜からの不純物元素の飛散による汚染を軽減することが可能なプラズマ処理装置を提供できるようになるものである。

【0049】なお、上記した本発明の実施の一形態においては、プラズマ電極板やプラズマチャンバなどのプラズマに晒される部分のみを製造するようにした場合について説明したが、これに限らず、たとえばプラズマ化することにより得られる活性種が直に接する部分、または、プラズマ処理装置のすべてを形成するようにしても

良い。

【0050】また、陽極酸化処理を施して硬質アルマイト皮膜を形成して用いる場合に限らず、たとえば、無処理のまま使用することも可能である。その他、この発明の要旨を変えない範囲において、種々変形実施可能なことは勿論である。

【0051】

【発明の効果】以上、詳述したようにこの発明によれば、十分な強度を有するとともに、緻密で、しかも、不純物元素が少ない良質な硬質アルマイト皮膜を形成でき、プラズマ電極板およびプラズマチャンバなどの素材として用いて好適なアルミニウム合金およびそれを用いたプラズマ処理装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施の一形態にかかる、アルミニウム合金の組成を説明するために示す図

【図2】硬質アルマイト処理を施す前の各種の素材に対する引張試験および硬度の測定結果を比較して示す図

【図3】硬質アルマイト皮膜の形成の状態を他と比較して示す顕微鏡写真。

【図4】従来技術とその問題点を説明するために、アルミニウム合金中に含まれる不純物元素の量を高純度アルミニウムと比較して示す図。

【図5】同じく、市販の6061合金を素材とした場合を例に、硬質アルマイト皮膜中における各不純物元素の濃度を説明するために示す図。

【図6】同じく、市販の6061合金を素材とした場合を例に、硬質アルマイト皮膜中における各不純物元素の濃度を説明するために示す図。

【符号の説明】

11、21、31、41…母材
12、22、32、42…硬質アルマイト皮膜
13、23、25、33、34…晶出物
24…欠陥

【図1】

(ppm)

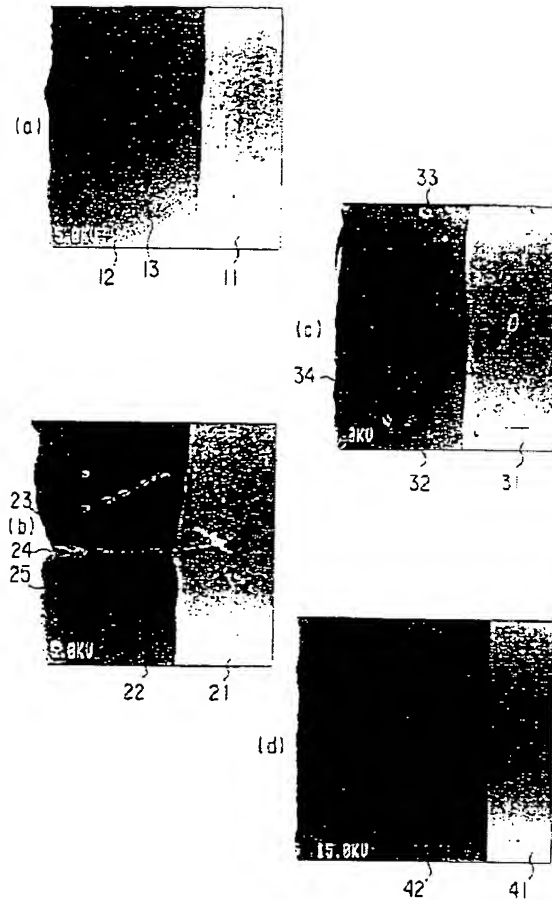
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ni	B	V
0.39	8	1	1	1.47	1	5	1	1	1	1

Si、Mgはwt%表示

【図2】

	引張試験結果				伸び	硬度
	強 度		耐 力			
	kgf/mm ²	N/mm ²	kgf/mm ²	N/mm ²	%	H _μ v
本アルミ合金	26.7	262	22.8	224	15	92.4
6061 (T6)	31.8	310	28.0	275	12	108
5052 (H32)	26.5	260	19.9	195	16	65
高純度アルミ	4.6	45	1.7	17	44

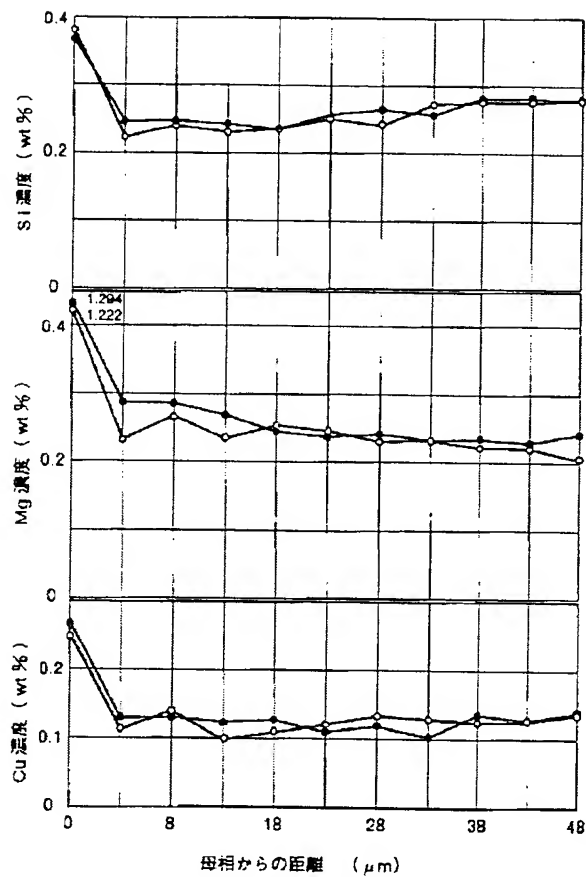
【図3】



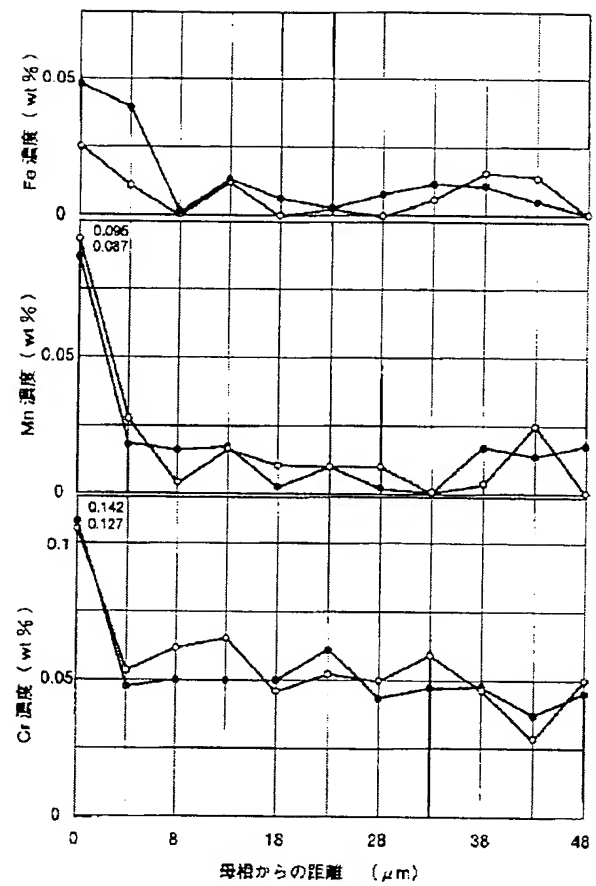
【図4】

	5052 JIS 規格	6061 JIS 規格	5052 市販品	6061 市販品	高純度 アルミ
	wt %	wt %	wt %	wt %	ppm
Si	0.25以下	0.40~0.80	0.08	0.72	18
Fe	0.40以下	0.70以下	0.19	0.26	8
Cu	指定無し	0.15~0.40	0.03	0.23	1
Mn	0.10以下	0.15以下	0.09	0.006	1
Mg	2.2~2.8	0.8~1.2	2.4	0.92	1
Cr	0.15~0.35	0.04~0.35	0.02	0.019	1
Zn	0.10以下	0.25以下	0.01	0.003	5
Ti	指定無し	0.15以下	0.03	0.018	1
NI	指定無し	指定無し	0.006	0.005	1
B	指定無し	指定無し	0.001	0.002	1
V	指定無し	指定無し	0.013	0.013	1
その他	0.05以下	0.05以下			
計	0.15以下	0.15以下			

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 服部 圭

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝多摩川工場内